

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-104738

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

C08G 59/50  
C08G 59/50

(21)Application number : 06-273859

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.11.1994

(72)Inventor : ICHIKAWA TETSUSHI

SEKI KIIROU

KONO YUTAKA

(30)Priority

Priority number : 06188399 Priority date : 10.08.1994 Priority country : JP

**(54) CURATIVE FOR EPOXY RESIN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a curative for epoxy resin which can provide coating film prevented from causing whitening after cure and strong whitening occurring when water is dropped onto the coating film during cure and which exhibits an excellent interlayer adhesion in multicoating.

CONSTITUTION: The curative comprises an aliph. amine compd. and at least one polyamine compd. selected from among xylylenediamine, a Mannich reaction product of xylylenediamine with a phenol compd. and an aldehyde compd., a reaction product of xylylenediamine with an epoxy compd., a reaction product of xylylenediamine with a carboxyl compd., and a Michael reaction compd. of xylylenediamine with an acrylic compd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

1-5, 930  
m-xy di + MMA

AN 1996:449159 CAPLUS  
 DN 125:88233  
 ED Entered STN: 30 Jul 1996  
 TI Epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and adhesion  
 IN Ichikawa, Tetsushi; Seki, Kihiro; Kono, Yutaka  
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-50  
 ICS C08G059-50  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08104738	A2	19960423	JP 1994-273859	19941108 <--
PRAI	JP 1994-273859	A	19941108		
	JP 1994-188399		19940810		

# CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 08104738	ICM	C08G059-50
	ICS	C08G059-50
	IPCI	C08G0059-50 [ICM,6]; C08G0059-50 [ICS,6]

AB Title agents are composed of (A) polyamine compds. containing  $\geq 1$  compds. chosen from (a) xylylenediamine (I), (b) modified compds. prepared by Mannich reaction of I, phenolic compds., and aldehydes, (c) modified compds. prepared by reaction of I and epoxy compds., (d) modified compds. prepared by reaction of I and carboxyl group-containing compds., and (e) modified compds. prepared by Michael reaction of I and acrylic compds. and (B) aliphatic amine compds. Thus, a composition containing 100 parts

bisphenol A  
diglycidyl ether and 41 parts curing agent [containing 2 parts hexadecylamine and 98 parts polyamine compound (prepared from 272 g m-xylylenediamine and 231 g dimer acids)] was coated on a steel plate and cured at 23° for 7 days.

ST epoxy resin crosslinking agent coating; xylylenediamine deriv crosslinking agent; aliph amine crosslinking agent

IT Epoxy resins, properties  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT Coating materials  
 (water- and blushing-resistant; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT Crosslinking agents  
 (xylylenediamine-based polyamines and aliphatic amine compds.; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT Amines, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (coco alkyl, curing agents containing; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT Amines, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (soya alkyl, curing agents containing; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT Fatty acids, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(unsatd., dimers, reaction products with xylylenediamine and optionally epoxy compds., curing agents containing; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT 50-00-0DP, Formalin, reaction products with xylylenediamine and phenol  
80-62-6DP, Methyl methacrylate, reaction products with xylylenediamine  
107-13-1DP, Acrylonitrile, reaction products with xylylenediamine  
108-95-2DP, Phenol, reaction products with xylylenediamine and formalin  
1477-55-0DP, m-Xylylenediamine, modified compds. 1675-54-3DP, Bisphenol A diglycidyl ether, reaction products with xylylenediamine 67557-76-0DP, p-sec-Butylphenyl glycidyl ether, reaction products with xylylenediamine derivs.

RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(curing agents containing; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT 112-90-3, Oleylamine 124-30-1, Octadecylamine 143-27-1, Hexadecylamine  
1477-55-0, m-Xylylenediamine

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(curing agents containing; epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

IT 1675-54-3, Bisphenol A diglycidyl ether

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(epoxy resin curing agents for coating films with good water and blushing resistances and interlaminar adhesion property)

DERWENT-ACC-NO: 1996-255140

DERWENT-WEEK: 199629

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hardener for epoxy resins used for paints, floorings,  
etc. - comprises poly:amine cpd. contg. xylylene  
di:amine; and aliphatic di:amine cpd.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC[MITN]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0188399 (August 10, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 08104738 A</u>	April 23, 1996	N/A	006	C08G 059/50

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08104738A	N/A	1994JP0273859	November 8, 1994

INT-CL (IPC): C08G059/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08104738A

BASIC-ABSTRACT:

A hardener for epoxy resins, comprises a polyamine cpd. (A) contg. at least one kind of a xylylene diamine, a xylylene diamine modified by Mannich reaction with a phenol cpd. and an aldehyde cpd, a xylylene diamine modified with an epoxy cpd., and a xylylene diamine modified by Michael reaction with an acrylic cpd.; and an aliphatic amine cpd. (B).

Also claimed is an epoxy resin compsn. comprising an epoxy resin and a hardener of (A) and (B).

USE - The hardener is used for epoxy resins for paints, floorings, and covering materials used in corrosion protection for metals and concretes.

ADVANTAGE - An epoxy resin using this hardener gives coated films having no blushing, high water resistance and internal bond strength between coated layers, besides excellent gloss, transparency, and smoothness.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HARDEN POLYEPOXIDE RESIN PAINT FLOOR COMPRISE POLY AMINE COMPOUND  
CONTAIN XYLYLENE DIAMINE ALIPHATIC DI AMINE COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A82 G02 L02 M13

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D03; G02-A02G; G02-A05E; G02-A05F; L02-D09;  
L02-D14M; M13-H05; M14-K;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0714U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83  
F47 7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32  
D50 D76 D93 F32 F30 ; H0022 H0011 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ;  
L9999 L2073 ; P1898\*R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34  
F47 ; P0475

Polymer Index [1.2]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the epoxy resin constituent which consists of an epoxy resin curing agent and this epoxy resin curing agent, and an epoxy resin. In detail, it is related with an epoxy resin curing agent useful to the covering material used for corrosion prevention, such as a coating, flooring, a metal, and concrete, etc., and an epoxy resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, various polyamine compound is widely known as an epoxy resin curing agent. Especially aliphatic series polyamine compound is widely used as an epoxy resin curing agent for room temperature setting, and has a coating, flooring, etc. as an application of a such room-temperature-setting type epoxy resin and an epoxy resin curing agent. It has the descriptions, such as giving the hardened material in which xylylene diamine excelled [ hardened material ] in cold cure nature compared with other aliphatic series polyamine, and chemical resistance was excellent in the above-mentioned aliphatic series polyamine. However, since the carbon dioxide and steam in atmospheric air are absorbed and it is easy to generate carbamate, when it is used as an epoxy resin curing agent, a hardening epoxy resin paint film milks xylylene diamine, and it has the fault to which a paint film appearance falls that the adhesion between layers of the paint film at the time of giving two coats falls. Moreover, when waterdrop is dropped in the middle of hardening on a paint film, there is a phenomenon in which milkiness of the part becomes intense.

[0003] Therefore, being used as an epoxy resin curing agent by un-denaturalizing has little xylylene diamine, and in order to improve the above-mentioned fault, it is used as various denaturation objects. The next denaturation approach is learned as the typical denaturation approach.

(1) Addition of hardening accelerators, such as a denaturation (5) tertiary-amine compound by the Michael reaction with the denaturation (4) acrylic compound by the reaction with the compound which has a denaturation (3) carboxyl group by the reaction with the denaturation (2) epoxy compound by the Mannich reaction with a phenol system compound and an aldehyde compound, and a phenolic compound, however the fault of xylylene diamine do not fully come to be canceled by the above-mentioned approach. And the problem that working life will become short if a hardening accelerator is added as shown in (5), and workability worsens is also produced.

[0004] Moreover, although there is also the approach of covering the front face of a paint film and preventing absorption of the carbon dioxide in air or a steam like the paraffin wax in an unsaturated polyester resin, paraffin wax has the fault of being hard to mix with an epoxy resin or an epoxy resin curing agent easily, if two coats is further given on the paint film further covered with paraffin wax, it will be easy to produce poor layer adhesion of a paint film, and the so-called interlaminar peeling will tend to occur. Therefore, application in the epoxy resin field of paraffin wax is difficult.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the curing agent for epoxy resins excellent in the adhesion between layers at the time of being able to prevent the intense

miliness produced when miliness of a hardening paint film can be canceled and waterdrop is dropped at the paint film in the middle of hardening, even if it uses the denaturation object of xylylene diamine or xylylene diamine as an epoxy resin curing agent, and giving two coats.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, by using the epoxy resin curing agent which consists of the denaturation object and fatty amine compound of xylylene diamine and/or xylylene diamine, this invention persons found out that the above-mentioned technical problem was solvable, and reached this invention.

[0007] Namely, the denaturation object according [ this invention ] to a Mannich reaction with xylylene diamine, xylylene diamine, a phenol system compound, and an aldehyde compound, The denaturation object by the reaction of xylylene diamine and an epoxy compound, the denaturation object by the reaction of xylylene diamine and the compound which has a carboxyl group, Or the polyamine compound containing at least one sort in the denaturation object by the Michael reaction of xylylene diamine and an acrylic compound (A), It is invention about an essential epoxy resin constituent from the epoxy resin curing agent which consists of a fatty amine compound (B) and this epoxy curing agent, and an epoxy resin.

[0008] The epoxy resin curing agent used by this invention is an epoxy resin curing agent which consists of polyamine compound (A) containing at least one sort in the denaturation object by the Michael reaction of the denaturation object by the Mannich reaction with xylylene diamine, xylylene diamine, a phenol system compound, and an aldehyde compound, the denaturation object by the reaction of xylylene diamine and an epoxy compound, the denaturation object by the reaction of xylylene diamine and the compound which has a carboxyl group, or a xylylene diamine and an acrylic compound, and a fatty amine compound (B).

[0009] Although it is good as polyamine compound (A) at any one sort in the denaturation object by the Michael reaction with the denaturation object by the Mannich reaction with xylylene diamine, xylylene diamine, a phenol system compound, and an aldehyde compound, the denaturation object by the reaction of xylylene diamine and an epoxy compound, the denaturation object by the reaction of xylylene diamine and the compound which has a carboxyl group, or the acrylic compound of xylylene diamine, two or more sorts may be contained.

[0010] As xylylene diamine used by this invention, meta-xylylene diamine is mentioned as a typical thing.

[0011] As for the denaturation object by the Mannich reaction with the phenol system compound of xylylene diamine and aldehyde compound which are used by this invention, a resultant with meta-xylylene diamine, a phenol system compound, and an aldehyde compound is mentioned. A phenol, cresol, butylphenol, nonyl phenol, etc. can be illustrated as a phenol system compound used for the above-mentioned denaturation. Moreover, as an aldehyde compound, although formaldehyde, an acetaldehyde, a benzaldehyde, etc. can be illustrated, as for a general target, a formaldehyde water solution is used. Especially limitation will not be carried out if the reaction ratio with the meta-xylylene diamine in the case of denaturation, a phenol system compound, and an aldehyde compound is the rate which contains the amino group in which the resultant which can avoid gelation and is acquired has active hydrogen.

[0012] As for the denaturation object with the epoxy compound of the xylylene diamine used by this invention, the resultant of meta-xylylene diamine and an epoxy compound is mentioned. As an epoxy compound used for denaturation, diepoxy compounds, such as mono-epoxy compounds, bisphenol A diglycidyl ether, etc., such as butyl glycidyl ether and phenyl glycidyl ether, can be illustrated. One sort of epoxy compounds or mixing of several sorts of epoxy compounds is sufficient as the epoxy compound used for these denaturation. Especially limitation will not be carried out if the reaction ratio of the meta-xylylene diamine in the case of denaturation and an epoxy compound is the rate which contains the amino group in which the resultant which can avoid gelation and is acquired has active hydrogen.

[0013] A resultant with the compound with which the denaturation object of the xylylene diamine used

by this invention and the compound which has a carboxyl group has meta-xylylene diamine and a carboxyl group is mentioned. Monocarboxylic acid, such as dicarboxylic acid, such as a polymerization fatty acid usually named dimer acid generically as a compound which has the carboxyl group used for denaturation, an adipic acid, and a sebacic acid, talloil fatty acid, oleic acid, and stearin acid, can be illustrated. Especially limitation will not be carried out if the reaction ratio of the meta-xylylene diamine in the case of denaturation and the compound which has a carboxyl group is the rate which contains the amino group in which the resultant which can avoid gelation and is acquired has active hydrogen.

[0014] The denaturation object by the Michael reaction of the xylylene diamine and the acrylic compound which are used by this invention can mention a resultant with the compound which has the carbon-carbon double bond which adjoined meta-xylylene diamine, the nitrile group, or the carbonyl group. Acrylonitrile, a methyl methacrylate, etc. are mentioned as an example of the acrylic compound concretely used for denaturation. The reaction ratio of the meta-xylylene diamine in the case of denaturation and an acrylic compound will not be limited especially if it is the rate which contains the amino group in which the resultant which can avoid gelation and is acquired has active hydrogen.

[0015] Each denaturation object of the above-mentioned xylylene diamine and xylylene diamine may be contained in the polyamine compound (A) used by this invention two or more sorts.

[0016] Moreover, in the polyamine compound (A) used by this invention, each denaturation object of the above-mentioned xylylene diamine, polyamine other than each denaturation object of xylylene diamine, and polyamine may contain. As for the content of each denaturation object of other polyamine of these, and polyamine, it is desirable that it is the amount of extent which spoils neither the description of xylylene diamine nor the effectiveness of this invention, and it is desirable that it is 50 or less % of the weight of the whole polyamine compound.

[0017] In this invention, it is the description that the fatty amine compound contains in the epoxy resin curing agent. The fatty amine compound (B) used by this invention is the 1st class amine, the secondary amine, and the tertiary amine compound which are mainly manufactured considering a fatty acid or higher alcohol as a raw material, as for a carbon number, eight or more are desirable, and it is desirable that it is the compound which has especially the 1st class amine.

[0018] As for the fatty amine compound (B) used by this invention, it is desirable for a carbon number to be eight or more, and, specifically, the compound which has the 1st class amines, such as an octyl amine, a dodecyl amine, coconut alkylamine, tetradecylamine, a hexadecyl amine, an octadecyl amine, hardening beef tallow alkylamine, beef tallow alkylamine, an oleyl amine, soybean alkylamine, and a dimer amine, can be mentioned.

[0019] Although it is the description that the fatty amine compound (B) contains in the epoxy resin curing agent in this invention, a carbon number cannot expect the dissolution or the waterproof improvement of the paint film which is the technical problem of this invention in milkiess with the amine compound of the carbon number of under the above-mentioned range.

[0020] the blending ratio of coal of the component presentation ratio of the epoxy resin curing agent used for this invention, i.e., polyamine compound (A) and a fatty amine compound (B), -- the polyamine compound (A) 100 weight section -- receiving -- a fatty amine compound (B) -- 2 - 8 weight \*\*\*\*\* -- things are desirable. The blending ratio of coal of a fatty amine compound (B) can aim at the dissolution and the waterproof improvement of a paint film in milkiess above the 2 above-mentioned weight sections, and on the other hand, an epoxy resin curing agent can maintain homogeneity and transparency in ordinary temperature, without falling compatibility with polyamine compound (A) below in the 8 above-mentioned weight sections.

[0021] Moreover, if the third component is added in addition to polyamine compound (A) and a fatty amine compound (B) when an epoxy resin curing agent produces nebula also in ordinary temperature depending on the presentation of an epoxy resin curing agent, homogeneity and a transparent epoxy resin curing agent can be obtained in ordinary temperature. As this third component, the resultant (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make and trade name: NIKANORUY) of benzyl alcohol, a meta-xylylene, and formaldehyde etc. is mentioned.

[0022] In ordinary temperature, i.e., 15 degrees C - 30 degrees C, the liquefied thing of the epoxy resin

used by this invention is desirable, and the polymerization product of bisphenol A and epichlorohydrin or the polymerization product of Bisphenol F and epichlorohydrin is mentioned as a typical thing. Moreover, non-reactivity diluents, such as reactant diluents, such as butyl glycidyl ether and phenyl glycidyl ether, and benzyl alcohol, may be contained in these epoxy resins. Moreover, the bulking agent and the pigment may be contained in the epoxy curing agent of this invention, or the epoxy resin constituent. Next, an example explains this invention to a detail more.

[0023]

[Example] The paint film evaluation approach in an example and the example of a comparison is described below.

\*\* Appearance : a visual judgment estimates the gloss, transparency, and smooth nature of a paint film.

\*\* Water resistant test : place the absorbent cotton in which one day after paint and seven days after water were dipped on a paint film, and evaluate change on the front face of a paint film except for absorbent cotton one day after.

\*\* Interlaminar-peeling trial : the constituent much more same once again seven days after paint was painted on it, and it was made to harden for seven days at 23 more degrees C. then, the trial by the squares tape method (K5400, JIS clearance spacing of 2mm / measure number of divisions 25) is performed, and the adhesion between coats is evaluated.

[0024] The display of the evaluation result of the paint film in an example and the example of a comparison is based on the following displays.

O : -- superiority O: -- fitness and \*\*: -- a little -- defect Poor x: milkiness condition EX: -- completely -- milkiness nothing G: -- small -- those with F: milkiness with milkiness P: -- intense milkiness [0025]

Meta-xylylene diamine 272g (two mols) and phenol 188g (two mols) are taught to the reaction container which reached with example of reference 1 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax, and was equipped with the water reservoir machine. Formalin (37% water solution of 8% methanol content) 108g was dropped at 90 degrees C under the nitrogen air current in about 1 hour, agitating, the temperature up was carried out to 100 degrees C after dropping termination, and the reaction was performed for 1.5 hours. The temperature up was carried out to 150 degrees C over 2 hours, dehydrating furthermore, and the reaction was performed for 1 hour. The acquired resultant was the liquid of light yellow transparency. Let this resultant be Amine A.

[0026] Meta-xylylene diamine 272g (two mols) is taught to the reaction container equipped with example of reference 2 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax. Bisphenol A diglycidyl ether (weight-per-epoxy-equivalent 190 g/eq) 152g was dropped at 80 degrees C under the nitrogen air current in about 1 hour, agitating, the temperature up was carried out to 100 degrees C after dropping termination, and the reaction was performed for 2 hours. The acquired resultant was the liquid of light yellow transparency. Let this resultant be Amine B.

[0027] Meta-xylylene diamine 272g (two mols) and 231g (289g of acid equivalents, eq) of dimer acid are taught to the reaction container which reached with example of reference 3 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax, and was equipped with the water reservoir machine. Under the nitrogen air current, it performed at 200 degrees C for 1 hour for 1 hour, 230 degrees C performed the reaction at 180 degrees C, for 2 hours, agitating, and condensation water was distilled off. The acquired resultant was the liquid of brown transparency. Let this resultant be Amine C.

[0028] Amine C245g of the example of reference is taught to the reaction container equipped with example of reference 4 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax. 200 degrees C is taught at 180 degrees C under a nitrogen air current for 1 hour, agitating. P-S-buthylphenyl glycidyl ether 67g (0.28 mols) was dropped at 80 degrees C under the nitrogen air current in about 1 hour, agitating, the temperature up was carried out to 100 degrees C after dropping termination, and the reaction was performed for 2 hours. The acquired resultant was the liquid of brown transparency. Let this resultant be Amine D.



[0029] Meta-xylylene diamine 272g (two mols) is taught to the reaction container equipped with example of reference 5 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax. Acrylonitrile 53g (one mol) was dropped at 80 degrees C under the nitrogen air current in about 1 hour, agitating, the temperature up was carried out to 100 degrees C after dropping termination, and the reaction was performed for 2 hours. The acquired resultant was the liquid of light yellow transparence. Let this resultant be Amine E.

[0030] Meta-xylylene diamine 272g (two mols) is taught to the reaction container equipped with example of reference 6 stirring equipment, a thermometer, nitrogen installation tubing, the reflux cooling pipe, and the dropping wax. 100g (one mol) of methyl methacrylates was dropped at 90 degrees C under the nitrogen air current in about 3 hours, agitating, and the reaction was performed for after [ dropping termination ] 1 hour. The temperature up was carried out over 1 hour to 170 more degrees C, and the reaction was performed for 3 hours. The acquired resultant was the liquid of light yellow transparence. Let this resultant be Amine F.

[0031] It mixed at a rate which showed the polyamine compound, fatty amine compound, and diluent which were shown in an example 1 - 13 meta-xylylene diamine, or the example of reference in Table 1 and 2, and it changed into the uniform condition with heating etc., and cooled to the room temperature, and the epoxy resin curing agent was prepared. The example numbers 1-13 as shown in each epoxy resin curing agent in Table 1 and 2 were attached. Then, it mixed at a rate which shows an epoxy resin and an epoxy resin curing agent in Table 4 and 5, painted in thickness of 200 micrometers on the cold rolled steel plate, it hardened for seven days at 23 degrees C, and the paint film was produced. Evaluation of an appearance, the water resistant test, and the interlaminar-peeling trial by two coats were performed about these paint films. The evaluation approach is as having been shown below. A result is shown in Table 4 and 5.

[0032] As shown in the examples 1-7 of a comparison of one to example of comparison 7 table 3, the thing of the combination presentation which does not add a fatty amine compound was used as an epoxy resin curing agent, and the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in Table 6.

[0033]

[Effect of the Invention] By using the epoxy resin curing agent of this invention, the epoxy resin paint film which milkiness of the paint film which was the fault of a xylylene diamine system epoxy resin curing agent conventionally was canceled, and was excellent in the water resisting property, and was excellent in the adhesion between layers is obtained. And the paint film is excellent in gloss, transparency, and smooth nature.

[0034]

Table 1 Presentation example number of epoxy resin curing agent 1 2 3 4 5 6 7 Presentation (weight ratio)

MXDA1 95 - - - - - Polyamine A - 98 98 96 - - - Polyamine B - - - - 98 96 96 Coconut alkylamine - 2 - - - - A hexadecyl amine 5 - - - - - Octadecyl amine - - 2 - 2 - - oleyl amine - - 4 - 4 - Soybean alkylamine - - - - - 4 Benzyl alcohol 25 - 25 - 25 - - NIKANORU Y50 - - 10 - 10 10 Cable address in a table The abbreviation for 1 meta-xylylene diamine [0035]

Table 2 Presentation example number of epoxy resin curing agent 8 9 10 11 12 13 Presentation (weight ratio)

Polyamine C 98 - - - - - Polyamine D - 95 98 92 - - Polyamine E - - - - 95 - Polyamine F - - - - - 98 Coconut alkylamine - 8 - - - - hexadecyl amine 2 - - 52 Octadecyl amine - - 2 - - Benzyl alcohol - - - 25 [0036]

Table 3 Example number of presentation comparison of epoxy resin curing agent 1 2 3 4 5 6 7 Presentation (weight ratio)

MXDA1 100 - - - - - Polyamine A - 100 - - - - - Polyamine B - - 100 - - - - Polyamine C - - - 100 - - - Polyamine D - - - 100 - - Polyamine E - - - - 100 - Polyamine F - - - - - 100 Benzyl alcohol 25 25 25 - - 25 25 Cable address in a table The abbreviation for 1 meta-xylylene diamine [0037]

Table 4 Property example number of paint film 1 2 3 4 5 6 7 Resin combination (weight ratio)

Epoxy resin base resin 1 100 100 100 100 100 100 100 Epoxy resin curing agent 22 37 47 47 41 39 34

Evaluation of a paint film Appearance Milkiness condition EX EX EX EX EX EX EX Gloss O O O O  
 O O O Transparency O O O O O O O Smooth nature O O O O O O O Water resisting property One day  
 after O O O O O O O Seven days after O O O O O O O Adhesion between layers O O O O O O O  
 [0038]

Table 5 Property example number of paint film 8 9 10 11 12 13 Resin combination (weight ratio)

Epoxy resin base resin 2 100 100 100 100 100 100 Epoxy resin curing agent 41 56 56 56 43 46

Evaluation of a paint film Appearance Milkiness condition EX EX EX EX EX EX EX Gloss O O O O O O  
 Transparency O O O O O O O Smooth nature O O O O O O O Water resisting property One day after O O O  
 O O O Seven days after O O O O O O O Adhesion between layers O O O O O O O Cable address in a table  
 It also sets to the abbreviation for 2 bisphenol A diglycidyl ether (weight-per-epoxy-equivalent 190  
 g/eq), and Table 6, and is the [0039]. [ same ]

Table 6 Example number of property comparison of paint film 1 2 3 4 5 6 7 Resin combination (weight  
 ratio)

Epoxy resin base resin 2 100 100 100 100 100 100 Epoxy resin curing agent 22 48 40 41 56 43 46

Evaluation of a paint film Appearance Milkiness condition P G G F F F F Gloss \*\* O O \*\* \* \* \* O  
 Transparency x O O \* \* \* \* \* Smooth nature O O O \* \* O O \* \* Water resisting property One day  
 after Adhesion between seven days after [ x \* \* \* \* \* \* \* \* ] \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* layers x O O \* \* \*  
 \* \* \*

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104738

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/50	N J A			
	N J R			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-273859	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月8日	(72) 発明者	市川 哲史 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-188399	(72) 発明者	関 喜位郎 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(32) 優先日	平6(1994)8月10日	(72) 発明者	河野 豊 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、硬化塗膜の白化を解消でき、かつ硬化途中の塗膜に水滴を滴下した際に生じる激しい白化を防止でき、また重ね塗りした場合の層間密着性に優れたエポキシ樹脂用硬化剤を提供することにある。

【構成】 キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボンキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち少なくとも1種を含むポリアミン化合物 (A) と、脂肪アミン化合物 (B) とからなるエポキシ樹脂硬化剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボンキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち少なくとも1種を含むポリアミン化合物(A)と、脂肪アミン化合物(B)とからなるエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項2】 ポリアミン化合物(A)100重量部に対し、脂肪アミン化合物(B)を2~8重量部配合してなる請求項1記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項3】 脂肪アミン(B)の炭素数が8以上である特許請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項4】 キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち少なくとも1種を含むポリアミン化合物(A)と、脂肪アミン化合物(B)とからなるエポキシ樹脂硬化剤、およびエポキシ樹脂とから本質的になるエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ樹脂硬化剤、及び該エポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂とからなるエポキシ樹脂組成物に関するものである。詳しくは、塗料、床材、金属やコンクリートなどの防食等に用いられる被覆材料等に有用であるエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、各種ポリアミン化合物はエポキシ樹脂硬化剤として広く知られている。特に、脂肪族ポリアミン化合物は常温硬化用のエポキシ樹脂硬化剤として広く用いられており、このような常温硬化タイプのエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の用途として、塗料、床材などがある。上記脂肪族ポリアミンの中で、キシリレンジアミンは他の脂肪族ポリアミンにくらべ、低温硬化性に優れ、耐薬品性が優れた硬化物を与える等の特徴を有している。しかし、キシリレンジアミンは、大気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収してカルバミン酸塩が生成しやすいために、エポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に硬化エポキシ樹脂塗膜が白化し、塗膜外観が低下する、重ね塗りした場合の塗膜の層間密着性が低下するという欠点を有している。また、硬化途中に塗膜上に水滴を滴下するとその部分の白化が激しくなるという現象がある。

【0003】そのため、キシリレンジアミンは、未変性でエポキシ樹脂硬化剤として使用されることは少なく、上記の欠点を改善するために種々の変性物として使用される。代表的な変性方法として、以下に挙げる変性方法が知られている。

(1) フェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性

(2) エポキシ化合物との反応による変性

(3) カルボキシル基を有する化合物との反応による変性

(4) アクリル系化合物とのマイケル反応による変性

(5) 3級アミン化合物、フェノール化合物等の硬化促進剤の添加

しかしながら、キシリレンジアミンの欠点は上記の方法では十分に解消されるには到らない。しかも、(5)のように硬化促進剤を添加すると可使時間が短くなり、作業性が悪くなるという問題も生じる。

【0004】また、不飽和ポリエステル樹脂におけるパラフィンワックスのように、塗膜の表面を覆って空気中の二酸化炭素や水蒸気の吸収を防ぐ方法もあるが、パラフィンワックスはエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤とは容易に混合しにくいという欠点があり、さらにパラフィンワックスで覆った塗膜上にさらに重ね塗りをする、塗膜の層間密着不良を生じやすく、いわゆる層間剥離が起きやすい。そのため、パラフィンワックスのエポキシ樹脂分野への適用は困難である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、キシリレンジアミンもしくはキシリレンジアミンの変性物をエポキシ樹脂硬化剤として使用しても硬化塗膜の白化を解消でき、かつ硬化途中の塗膜に水滴を滴下した際に生じる激しい白化を防止でき、また重ね塗りした場合の層間密着性に優れたエポキシ樹脂用硬化剤を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、キシリレンジアミンおよび／またはキシリレンジアミンの変性物と脂肪アミン化合物からなるエポキシ樹脂硬化剤を使用することにより上記課題を解決できることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち少なくとも1種を含むポリアミン化合物(A)と、脂肪アミン化合物(B)とからなるエポキシ樹脂硬化剤、及び該エポキシ硬化剤とエポキシ樹脂とから本質的なエポ

キシ樹脂組成物に関する発明である。

【0008】本発明で使用するエポキシ樹脂硬化剤は、キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち少なくとも1種を含むポリアミン化合物(A)と、脂肪アミン化合物(B)とからなるエポキシ樹脂硬化剤である。

【0009】ポリアミン化合物(A)としては、キシリレンジアミン、キシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物、キシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応による変性物、キシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応による変性物、もしくはキシリレンジアミンのアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物のうち、いずれか1種でよいが、2種以上含まれていてもよい。

【0010】本発明で使用するキシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミンが代表的なものととして挙げられる。

【0011】本発明で使用するキシリレンジアミンのフェノール系化合物及びアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性物とは、メタキシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物との反応生成物が挙げられる。上記変性に用いられるフェノール系化合物として、フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等が例示できる。また、アルデヒド化合物として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が例示できるが、一般的にはホルムアルデヒド水溶液が用いられる。変性の際のメタキシリレンジアミンとフェノール系化合物及びアルデヒド化合物との反応比率は、ゲル化を回避でき、かつ得られる反応生成物が活性水素を持つアミノ基を含有する様な割合であれば特に限定はされない。

【0012】本発明で使用するキシリレンジアミンのエポキシ化合物との変性物は、メタキシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応生成物が挙げられる。変性に用いられるエポキシ化合物として、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどのモノエポキシ化合物やビスフェノールAジグリシジルエーテル等のジエポキシ化合物が例示できる。これら変性に用いられるエポキシ化合物は、1種のエポキシ化合物でも数種のエポキシ化合物の混合でもよい。変性の際のメタキシリレンジアミンとエポキシ化合物との反応比率は、ゲル化が回避でき、かつ得られる反応生成物が活性水素を持つアミノ基を含有する様な割合であれば特に限定はされない。

【0013】本発明で使用するキシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との変性物は、メタキシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応生成物が挙げられる。変性に用いられるカルボキシル基を有する化合物としては通常ダイマー酸と総称されている重合脂肪酸、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸、トール油脂肪酸、オレイン酸、ステアリン酸等のモノカルボン酸が例示できる。変性の際のメタキシリレンジアミンとカルボキシル基を有する化合物との反応比率は、ゲル化が回避でき、かつ得られる反応生成物が活性水素を持つアミノ基を含有する様な割合であれば特に限定はされない。

【0014】本発明で使用するキシリレンジアミンとアクリル系化合物とのマイケル反応による変性物は、メタキシリレンジアミンとニトリル基もしくはカルボニル基に隣接した炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応生成物を挙げることができる。具体的に変性に用いられるアクリル系化合物の例として、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。変性の際のメタキシリレンジアミンとアクリル系化合物との反応比率は、ゲル化が回避でき、かつ得られる反応生成物が活性水素を持つアミノ基を含有する様な割合であれば特に限定されない。

【0015】本発明で使用するポリアミン化合物(A)には、上記のキシリレンジアミン、キシリレンジアミンの各変性物が2種以上含まれていてもよい。

【0016】また、本発明で使用するポリアミン化合物(A)には、上記のキシリレンジアミン、キシリレンジアミンの各変性物以外のポリアミン、及びポリアミンの各変性物が含有されていてもよい。これらの他のポリアミン、及びポリアミンの各変性物の含有量はキシリレンジアミンの特徴や本発明の効果を損なわない程度の量であることが望ましく、ポリアミン化合物全体の50重量%以下であることが望ましい。

【0017】本発明において、脂肪アミン化合物がエポキシ樹脂硬化剤に含有されていることが特徴である。本発明で使用する脂肪アミン化合物(B)は主に脂肪酸または高級アルコールを原料として製造される1級アミン、2級アミンおよび3級アミン化合物であり、炭素数が8以上が望ましく、特に1級アミンを有する化合物であることが望ましい。

【0018】本発明で使用する脂肪アミン化合物(B)は炭素数が8以上であることが望ましく、具体的には、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヤシアルキルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、牛脂アルキルアミン、オレイルアミン、大豆アルキルアミン、ダイマーアミン等の1級アミンを有する化合物を挙げることができる。

【0019】本発明では脂肪アミン化合物(B)がエポ

キシ樹脂硬化剤に含有されていることが特徴であるが、炭素数が上記範囲未満の炭素数のアミン化合物では、本発明の課題である塗膜の白化の解消や耐水性の向上を期待することができない。

【0020】本発明に使用されるエポキシ樹脂硬化剤の成分組成比、すなわち、ポリアミン化合物(A)と脂肪アミン化合物(B)の配合割合は、ポリアミン化合物(A)100重量部に対し、脂肪アミン化合物(B)を2〜8重量部含むことが望ましい。脂肪アミン化合物(B)の配合割合が上記2重量部以上で、塗膜の白化の解消や耐水性の向上をはかることができ、一方、上記8重量部以下でポリアミン化合物(A)との相溶性を低下すること無く、エポキシ樹脂硬化剤が常温で均一かつ透明性を維持できる。

【0021】また、エポキシ樹脂硬化剤の組成によっては常温でもエポキシ樹脂硬化剤が白濁を生ずる場合、ポリアミン化合物(A)と脂肪アミン化合物(B)以外に第三の成分を添加すると、常温で均一かつ透明なエポキシ樹脂硬化剤を得られることがある。この第三の成分として、ベンジルアルコール、メタキシレンとホルムアルデヒドとの反応生成物(三菱ガス化学(株)製、商品名:ニカノールY)等が挙げられる。

【0022】本発明で使用されるエポキシ樹脂は常温、すなわち15℃〜30℃において液状のものが望ましく、代表的なものとして、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの重生成物またはビスフェノールFとエピクロロヒドリンとの重生成物が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂にブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどの反応性希釈剤やベンジルアルコール等の非反応性希釈剤が含まれていてもよい。また、本発明のエポキシ硬化剤またはエポキシ樹脂組成物中に充填剤、顔料が含まれていてもよい。次に、実施例により、この発明をより詳細に説明する。

#### 【0023】

【実施例】実施例、比較例中の塗膜評価方法を以下に記す。

① 外観:塗膜の光沢、透明性および平滑性を目視判定により評価する。

② 耐水試験:塗装1日後および7日後水を浸した脱脂綿を塗膜上に置き、1日後に脱脂綿を除き、塗膜表面の変化を評価する。

③ 層間剥離試験:一層塗装7日後にもう一度同じ組成物をその上に塗装し、さらに23℃で7日間硬化させた。続いて、基盤目テープ法(JIS K5400、すきま間隔2mm/ます目数25)による試験を行い、塗膜層間の密着性を評価する。

【0024】実施例、比較例中の塗膜の評価結果の表示は、以下の表示による。

◎:優秀、○:良好、△:やや不良、×:不良  
白化状態 EX:全く白化なし、G:わずかに白化あ

り

F:白化あり、P:激しい白化

#### 【0025】参考例1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管、滴下ろうとおよび水受器を備えた反応容器にメタキシリレンジアミン272g(2mol)とフェノール188g(2mol)を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら90℃でホルマリン(8%メタノール含有37%水溶液)108gを約1時間で滴下し、滴下終了後100℃に昇温し、1.5時間反応を行った。さらに脱水しながら2時間かけて150℃まで昇温し、1時間反応を行った。得られた反応生成物は淡黄色透明の液体であった。この反応生成物をアミンAとする。

#### 【0026】参考例2

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管および滴下ろうとを備えた反応容器にメタキシリレンジアミン272g(2mol)を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら80℃でビスフェノールAジグリシジルエーテル(エポキシ当量190g/eq)152gを約1時間で滴下し、滴下終了後100℃に昇温し、2時間反応を行った。得られた反応生成物は淡黄色透明の液体であった。この反応生成物をアミンBとする。

#### 【0027】参考例3

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管、滴下ろうとおよび水受器を備えた反応容器にメタキシリレンジアミン272g(2mol)とダイマー酸231g(酸当量289g/eq)を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら180℃で1時間、200℃で1時間、230℃で2時間反応を行い、縮合水を留去した。得られた反応生成物は褐色透明の液体であった。この反応生成物をアミンCとする。

#### 【0028】参考例4

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管および滴下ろうとを備えた反応容器に参考例のアミンC245gを仕込む。窒素気流下、攪拌しながら180℃で1時間、200℃を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら80℃でP-S-ブチルフェニルグリシジルエーテル67g(0.28mol)を約1時間で滴下し、滴下終了後100℃に昇温し、2時間反応を行った。得られた反応生成物は褐色透明の液体であった。この反応生成物をアミンDとする。

#### 【0029】参考例5

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管および滴下ろうとを備えた反応容器にメタキシリレンジアミン272g(2mol)を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら80℃でアクリロニトリル53g(1mol)を約1時間で滴下し、滴下終了後100℃に昇温し、2時間反応を行った。得られた反応生成物は淡黄色透明の液体であった。この反応生成物をアミンEとする。

#### 【0030】参考例6

7

攪拌装置、温度計、窒素導入管、還流冷却管および滴下ろうとを備えた反応容器にメタキシリレンジアミン272g(2mol)を仕込む。窒素気流下、攪拌しながら90℃でメタクリル酸メチル100g(1mol)を約3時間で滴下し、滴下終了後1時間反応を行った。さらに170℃まで1時間かけて昇温し、3時間反応を行った。得られた反応生成物は淡黄色透明の液体であった。この反応生成物をアミンFとする。

## 【0031】実施例1～13

メタキシリレンジアミンまたは参考例で示したポリアミン化合物、脂肪アミン化合物及び希釈剤を表1及び表2に示した割合で混合し、加熱等により均一な状態にして室温まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤を調製した。それぞれのエポキシ樹脂硬化剤に表1及び表2に示すような実施例番号1～13を付した。続いて、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを表4及び表5に示す割合で混合し、冷間圧延鋼板上に200μmの厚さに塗装し、23\*

8

\*℃で7日間硬化して、塗膜を作製した。これら塗膜について外観の評価、耐水試験および重ね塗りによる層間剥離試験を行った。評価方法は以下に示した通りである。結果を表4および表5に示す。

## 【0032】比較例1～7

表3の比較例1～7に示したように、脂肪アミン化合物を添加しない配合組成のものをエポキシ樹脂硬化剤として使用し、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果は表6に示す。

## 【0033】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂硬化剤を使用することにより、従来キシリレンジアミン系エポキシ樹脂硬化剤の欠点であった塗膜の白化が解消され、耐水性に優れ、かつ層間密着性に優れたエポキシ樹脂塗膜が得られる。しかも、その塗膜は光沢、透明性、平滑性に優れるものである。

## 【0034】

表1 エポキシ樹脂硬化剤の組成

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
組成(重量比)							
MXDA1)	95	—	—	—	—	—	—
ポリアミンA	—	98	98	96	—	—	—
ポリアミンB	—	—	—	—	98	96	96
ヤシアルキルアミン	—	2	—	—	—	—	—
ヘキサデシルアミン	5	—	—	—	—	—	—
オクタデシルアミン	—	—	2	—	2	—	—
オレイルアミン	—	—	—	4	—	4	—
大豆アルキルアミン	—	—	—	—	—	—	4
ベンジルアルコール	25	—	25	—	25	—	—
ニカノールY50	—	—	—	10	—	10	10

表中の略号 1)メタキシリレンジアミンの略

## 【0035】

表2 エポキシ樹脂硬化剤の組成

実施例番号	8	9	10	11	12	13
組成(重量比)						
ポリアミンC	98	—	—	—	—	—
ポリアミンD	—	95	98	92	—	—
ポリアミンE	—	—	—	—	95	—
ポリアミンF	—	—	—	—	—	98
ヤシアルキルアミン	—	8	—	—	—	—
ヘキサデシルアミン	2	—	—	—	5	2
オクタデシルアミン	—	—	2	—	—	—
ベンジルアルコール	—	—	—	—	25	25

## 【0036】

表3 エポキシ樹脂硬化剤の組成

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7
組成(重量比)							
MXDA1)	100	—	—	—	—	—	—
ポリアミンA	—	100	—	—	—	—	—
ポリアミンB	—	—	100	—	—	—	—

9							
ポリアミンC	—	—	—	100	—	—	—
ポリアミンD	—	—	—	—	100	—	—
ポリアミンE	—	—	—	—	—	100	—
ポリアミンF	—	—	—	—	—	—	100
ベンジルアルコール	25	25	25	—	—	25	25

表中の略号 1) メタキシリレンジアミンの略

【0037】

表4 塗膜の特性

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
樹脂配合 (重量比)							
エポキシ樹脂主剤1)	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤	22	37	47	47	41	39	34
塗膜の評価							
外観 白化状態	EX	EX	EX	EX	EX	EX	EX
光沢	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
平滑性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性 1日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
層間密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0038】

表5 塗膜の特性

実施例番号	8	9	10	11	12	13
樹脂配合 (重量比)						
エポキシ樹脂主剤2)	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤	41	56	56	56	43	46
塗膜の評価						
外観 白化状態	EX	EX	EX	EX	EX	EX
光沢	◎	◎	◎	◎	◎	◎
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
平滑性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性 1日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎
層間密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表中の略号 2) ビスフェノールAジグリシジルエーテルの略 (エポキシ当量 190 g/eq)、表6においても同じ

【0039】

表6 塗膜の特性

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7
樹脂配合 (重量比)							
エポキシ樹脂主剤2)	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤	22	48	40	41	56	43	46
塗膜の評価							
外観 白化状態	P	G	G	F	F	F	F
光沢	△	◎	○	△	△	△	○
透明性	×	○	○	△	△	△	△
平滑性	○	○	○	△	○	○	△
耐水性 1日後	×	△	△	△	△	△	△
7日後	△	△	△	△	△	△	△
層間密着性	×	○	○	△	△	△	△